

(AQUEOUS MATERIAL
FOR A SYSTEM
TO PROTECT
AGAINST CORROSION)

Roland Feola
Maximilian Friedl
Johann Gmoser
-and-
Willibald Paar

PATENT APPLICATION

[In German]

-with-

Priority of

A 1513/2003 filed September 24, 2003

03/075-VAT (11885*34)

"Express Mail" mailing label
number ER 644522537

Date of Deposit
- MARCH 18, 2004 -

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to MS PAT

APPLN, Commissioner for Patents,
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

- Amy L. Hamm -

(Typed or printed name of person making
paper or fee)

(Signature of person making paper or fee)

Wäßrige Bindemittel für Korrosionsschutzsysteme

5 Die Erfindung betrifft wäßrige Bindemittel für Korrosionsschutzsysteme.

Kationisch stabilisierte wäßrige Bindemittel auf Basis von Epoxid-Amin-Addukten zählen zum Stand der Technik und werden in der Patentliteratur vielfach beschrieben. Vor allem auf dem Gebiet der kataphoretischen Elektrottauchlackierung werden sie als Bindemittel in
10 Kombination mit blockierten Isocyanaten als Härterkomponente erfolgreich eingesetzt (z.B. EP-A 0249 850, EP-A 0 004 090, DE-A 3041 700, DE-A 33 00 583, DE-A 33 11 513).

Derartige Systeme müssen stets eingebrannt werden bei Temperaturen von ca. 160 °C bis ca. 180 °C, um die reaktiven Gruppen des blockierten Isocyanats freizusetzen und dadurch
15 vernetzte Beschichtungen mit gutem Korrosionsschutz zu ergeben.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 1 208 187 sind bestimmte wasserverdünnbare Epoxid-Amin-Addukte bekannt, die ohne zusätzliche Härter, rein physikalisch trocknend, zu Beschichtungen führen, die eine gute Haftung auf Metallen aufweisen und einen guten
20 Korrosionsschutz bieten.

In der EP-A 1 233 034 werden Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit fettsäuremodifizierten Epoxid-Amin-Addukten als Bindemittel für lufttrocknende, korrosionsfeste Überzüge beschrieben.
25

Die beiden zuletzt genannten Bindemittelklassen sind jedoch trotz dem bereits guten Korrosionsschutz weiter verbesserungsbedürftig.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich aus Umsetzungsprodukten von
30 Epoxidharzen mit aminfunktionellen Fettsäureamiden zusammen mit weiteren epoxidreaktiven Komponenten wie Aminen und hydroxyfunktionellen Substanzen Bindemittel für Lacke herstellen lassen, die einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz auf metallischen Untergründen aufweisen, gegenüber ansonsten gleichartigen, nicht mit Fettsäureamiden modifizierten kationischen Systemen.

Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Bindemittel, enthaltend Umsetzungsprodukte **ABC** von Epoxidharzen **A**, Verbindungen **B**, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, vermöge derer sie mit Verbindungen mit Epoxidgruppen reagieren können, ausgewählt aus Verbindungen **B1** mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe, Verbindungen **B2** mit Säuregruppen und Verbindungen **B3** mit phenolischen Hydroxylgruppen, und Fettsäureamiden **C** mit mindestens einer Amidgruppe und mindestens einem an ein Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom, wobei dieses Stickstoffatom nicht Teil einer Amidgruppe oder einer Urethangruppe ist. Die Fettsäureamide **C** sind erhältlich durch Umsetzung von Fettsäuren **C1** und Aminen **C21** mit mindestens einer primären Aminogruppe und mindestens einer sekundären Aminogruppe oder Aminen **C22** mit mindestens zwei primären Aminogruppen.

Die Epoxidharze **A** können aliphatische oder aromatische Epoxidverbindungen sein mit mindestens einer, bevorzugt mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden aliphatische Mono- und Diepoxide **A1** bzw. **A2** eingesetzt, als Monoepoxide **A1** werden Glycidyläther von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen und Glycidylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wobei die aliphatischen Alkohole und aliphatischen Carbonsäuren in weiter bevorzugter Weise mindestens ein tertiäres oder quaternäres Kohlenstoffatom aufweisen. Die Diepoxide **A2** sind ausgewählt aus Diglycidyläthern von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Diglycidyläthern von Dihydroxy-Polyoxyalkylenen wie Polyäthylen- und Polypropylenglykol, Diglycidylestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und Diglycidyläthern von zweiwertigen Phenolen wie Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenyläther, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F) und 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan (Tetramethylbisphenol A). Bevorzugt werden Bisphenol A-Diglycidyläther und Hexandioldiglycidyläther sowie Polypropylenglykoldiglycidyläther.

Die Verbindungen **B1** mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe sind bevorzugt solche, bei denen die Aminogruppen an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind. Besonders bevorzugt sind aliphatische Verbindungen, die linear, verzweigt oder cyclisch

sein können und 2 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt werden weiter Verbindungen **B11**, die neben mindestens einer sekundären oder primären Aminogruppe mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisen, und Verbindungen **B12**, die mindestens eine primäre und mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisen. Weitere bevorzugte Amine **B13** sind solche, die mindestens zwei primäre Aminogruppen und mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisen. Es ist ebenfalls bevorzugt, Mischungen einzusetzen, die mindestens zwei unterschiedliche Amine der genannten Verbindungsklassen enthalten, bevorzugt solche, die unterschiedlichen Klassen angehören. Geeignete Amine sind insbesondere Äthanolamin, Propanolamin, Diäthanolamin, Dipropanolamin, 4-Hydroxybutylamin, N-Methyläthanolamin, N-Äthyläthanolamin; N,N-Dimethylamino-äthylamin und -propylamin, N-(2-Aminoäthyl)-piperidin, N-(2-Aminoäthyl)-pyrrolidin, N-(2-Aminoäthyl)-piperazin; Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin und Pentaäthylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, sowie Polyäthylenimin. Besonders bevorzugt sind N,N-Diäthanolamin, Diäthylentriamin und Triäthylentetramin sowie N,N-Dimethylaminopropylamin.

Die geeigneten Verbindungen **B2** mit Säuregruppen sind bevorzugt aliphatische Monocarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, die linear, verzweigt und cyclisch sein können und bevorzugt mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen. Besonders bevorzugt sind ungesättigte Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitoleinsäure, Erucasäure und Ricinolsäure sowie die aus natürlichen Fetten gewonnenen Mischungen, die mindestens einen Massenanteil von 20 %, bevorzugt mindestens 30 % an ungesättigten Fettsäuren enthalten. Unter den aus natürlichen Fetten gewonnen Fettsäuregemischen sind Leinölfettsäure und Tallölfettsäure besonders bevorzugt.

Geeignete Verbindungen **B3** mit phenolischen Hydroxylgruppen sind Mono- und Diphenole wie Phenol, Kresole, Xylenole, Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenyl, Dihydroxydiphenyläther, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F) und 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan (Tetramethylbisphenol A). Besonders bevorzugt sind Bisphenol A und Bisphenol F sowie deren Mischungen.

Die Fettsäureamide **C** sind abgeleitet von Fettsäuren **C1** mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 36 Kohlenstoffatomen, und bevorzugt mindestens einer olefinischen Doppelbindung, wobei es im Fall von zwei oder mehreren Doppelbindungen bevorzugt ist, daß diese nicht konjugiert sind, und Aminen **C2**, die bevorzugt lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Aminogruppe sind. Die Amine **C2** sind ausgewählt aus Aminen **C21** mit einer primären Aminogruppe und einer sekundären Aminogruppe und Aminen **C22** mit mindestens zwei primären Aminogruppen. Geeignete Amine **C21** sind beispielsweise N-(2-Aminoäthyl)-piperazin und 2-(2-Aminoäthyl)-pyrrolidin. Bevorzugt werden weiter als Amine **C22** Oligo- und Polyalkylenamine mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, insbesondere Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin sowie deren höhere Analoga, 3-(2-Aminoäthylamino)-propylamin, Dipropylentriamin und Tripropylentetramin, N,N-Bis(4-aminobutyl)amin (Bistetramethylentriamin) und N,N'-Bis(4-aminobutyl)-1,4-diaminobutan (Tristetramethylentetramin), sowie N,N-Bis(6-aminohexyl)amin (Bisexamethylentriamin) und N,N'-Bis(6-aminohexyl)-1,6-diaminobutan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bindemittel erfolgt bevorzugt so, daß zunächst durch Umsetzung der Fettsäuren **C1** mit den Aminen **C2** Fettsäureamide **C** synthetisiert werden, die mindestens eine sekundäre und/oder primäre Aminogruppe aufweisen. Diese aminofunktionellen Fettsäureamide **C** werden anschließend mit mindestens zwei der Verbindungen **B** vermischt, wobei Verbindungen **B** aus mindestens zwei unterschiedlichen Klassen **B1**, **B2** und **B3** eingesetzt werden. Anschließend wird eine erste Portion eines Epoxids **A** zugegeben, wobei es bevorzugt ist, hier ein Monoepoxid **A1** einzusetzen. Die Reaktionsmischung wird erwärmt auf eine Temperatur von bevorzugt 60 °C bis 100 °C und solange reagiert, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind. In bevorzugter Weise wird anschließend mindestens eine weitere Verbindung **B** und eine zweite Portion eines Epoxids **A** zugegeben, wobei jetzt bevorzugt ein Diepoxid **A2** eingesetzt wird. Die Reaktionsmischung wird dann wieder solange umgesetzt, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind. Danach wird dieses Reaktionsprodukt in Wasser, dem zuvor ein Neutralisationsmittel zugesetzt wurde, dispergiert und die gebildete Dispersion mit einer weiteren Portion eines Diepoxids **A2** umgesetzt und wieder bis zum vollständigen Verbrauch aller Epoxidgruppen reagiert.

Das so hergestellte Bindemittel kann unmittelbar oder in Form eines pigmentierten Lacks zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden. Die so hergestellten Lacke können durch alle üblichen Methoden, wie Streichen, Rakeln, Sprühen, Spritzen, mit Aufziehwürfeln oder durch elektrostatische oder elektrophoretische Abscheidung aufgetragen werden. Die Lacke sind physikalisch trocknend, sie benötigen daher keinen zusätzlichen Härter. Es ist jedoch möglich, die Härtung durch Zusatz von Härtungsmitteln wie unblockierten oder blockierten mehrfunktionellen Isocyanaten oder Aminoplastharzen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur zu beschleunigen. Die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Lacke sind besonders geeignet zur Beschichtung von Metallen wie Eisen, Stahl, Aluminium, für mineralische Untergründe wie Stein und Beton, und wegen der Trocknung bei Raumtemperatur besonders für wärmeempfindliche Substrate wie Kunststoffe, Papier und Karton.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

BHMTA	Bishexamethylentriamin (Molare Masse 215 g/mol)
TÖFS	Tallölfettsäure (Molare Masse 280 g/mol)
CE	®Cardura E 10 (Molare Masse 250 g/mol)
BA	Bisphenol A (Molare Masse 228 g/mol)
DMAPA	N,N-Dimethylaminopropylamin (Molare Masse 102 g/mol)
EP	Flüssiges Diepoxidharz auf Basis von Bisphenol A (Molare Masse 380 g/mol)
ES	Essigsäure (Molare Masse 90 g/mol)
DETA	Diäthylentriamin (Molare Masse 103 g/mol)
TETA	Triäthylentetramin (Molare Masse 146 g/mol)
EFS	Erdnußölfettsäure (Molare Masse 280 g/mol)
INS	Isononansäure (Molare Masse 158 g/mol)
DOLA	Diäthanolamin (Molare Masse 105 g/mol)
HDA	Hexamethyldiamin (Molare Masse 116 g/mol)

Beispiel 1 Herstellung der aminofunktionellen Fettsäureamide

Aminofunktionelles Fettsäureamid A1

- 5 215 g (1,0 mol) BHMTA wurden auf 40 °C erwärmt. Man ließ unter Rühren 560 g (2,0 mol) TÖFS während 15 Minuten zufließen und erhitzte den Ansatz nach Ende der Zugabe unter Ausnutzung der auftretenden leichten Exothermie (Neutralisationswärme) innerhalb von einer Stunde auf 150 °C. Unter Abtrennung des sich bildenden Reaktionswassers hielt man zunächst drei Stunden weiter bei 150 °C und erhitzte dann kontinuierlich innerhalb von ca. zwei
- 10 Stunden weiter auf 180 °C. Man hielt so lange bei dieser Temperatur, bis eine Aminzahl von ca. 76 mg/g erreicht war (das entspricht einem Mol sekundärer Aminogruppen in dem Ansatz). Man erhielt einen bei Raumtemperatur pastösen braunen Feststoff mit einer Aminzahl von 75,3 mg/g und einer Säurezahl von 8,1 mg/g.
- 15 Analog zu A1 wurden noch weitere aminofunktionelle Fettsäureamide A2 bis A5 hergestellt gemäß den Angaben in der Tabelle 1:

Tabelle 1 Zusammensetzung der Fettsäureamide

Fettsäureamid		A 2	A 3	A 4	A 5
Amin	Masse in g	215	103	146	146
	Stoffmenge in mol	1	1	1	1
	Art	BHMTA	DETA	TETA	TETA
Fettsäure	Masse in g	560	316	560	316
	Stoffmenge in mol	2	2	2	2
	Art	EFS	INS	TÖFS	INS
Produkt	Masse in g	739	383	670	426
	Aminzahl in mg/g	74,8	144	164,9	261,9
	Rest-Säurezahl in mg/g	6,9	7,7	6	7,4

Beispiel 2 Herstellung der wäßrigen Bindemittel

wäßrige Dispersion eines kationischen, Amidstrukturen enthaltenden Bindemittels B1

- 5 739 g (1,0 mol) des aminfunktionellen Fettsäureamids A1, 280 g (1,0 mol) TÖFS und 222 g (1,03 mol) BHMTA wurden auf 90 °C erwärmt und so lange gerührt, bis eine klare Schmelze gebildet war. Innerhalb von einer Stunde wurden dann 774 g (3,1 mol) CE zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlen bei 85 °C bis 90 °C gehalten wurde. Nach einer weiteren Stunde
- 10 Rühren bei 85 °C wurden der Reihe nach 968 g (4,24 mol) BA, 206 g (1,96 mol) DOLA und 184 g (1,8 mol) DMAPA zugegeben. Nachdem alles klar geschmolzen war, wurden bei 80 °C innerhalb von neunzig Minuten eine erste Portion von 3230 g (8,5 mol) des Epoxidharzes EP zugegeben, wobei die Temperatur durch Exothermie bis auf 150 °C anstieg. Es wurde bei 150 °C so lange gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren (ca. eine Stunde). In einem Verdünnungsgefäß wurden 8800 g Wasser und 450 g einer wäßrigen
- 15 Essigsäurelösung (Konzentration 60 %, 3,0 mol) vorgelegt und das Harz aus dem Reaktionsgefäß innerhalb von dreißig Minuten zugegeben. Die Temperatur der Mischung wurde auf 70 °C eingestellt, es wurde eine Stunde lang unter Rührung homogenisiert. Anschließend wurde portionsweise mit Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 45 % verdünnt. Die so erhaltene wäßrige Dispersion wurde auf 80 °C erwärmt, dann wurde eine
- 20 zweite Portion von 400 g (1,05 mol) des Epoxidharzes EP zugegeben und die Mischung so lange unter Rühren bei 70 °C bis 80 °C gehalten, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachweisbar waren. Das erhaltene Endprodukt hatte einen Staudinger-Index von 60 cm³/g, gemessen in Dimethylformamid bei 20 °C.
- 25 Analog zur Dispersion des Bindemittels B1 wurden weitere Bindemitteldispersionen hergestellt gemäß den Angaben in Tabelle 2. Zur Herstellung des Bindemittels B7 wurde anstelle des aminofunktionellen Fettsäureamids ein Addukt V aus 1 mol HDA + 2 mol CE (molare Masse 616 g/mol), also ein amidfreies sekundäres Diamin eingesetzt.

Tabelle 2

Beispiel	Amid			Epoxid-reaktive Stoffe			Epoxidharz			Neutralisationsmittel (Essigsäure)		Festharz Masse in g	Staudinger- Index in cm ³ /g	Festkörper- Massenanteil in %	Viskosität bei 23 °C in mPa·s
	Masse in g	Stoffmenge in mol	Art	Masse in g	Stoffmenge in mol	Art	Masse in g	Stoffmenge in mol	Art	Masse in g	Stoffmenge in mol				
B 1	739	1	A 1	280 222 968 206 184	1 1,03 4,24 1,96 1,8	TOFS BHMTA BA DOLA DMAPA	774 3230 400	3,1 8,5 1,05	CE EP (1) EP (2)	270	3	7273	60	40	890
B 2	670	1	A 4	560 935 210 184	2 4,1 2 1,8	TOFS BA DOLA DMAPA	3230 400	8,5 1,05	EP (1) EP (2)	246	2,73	6435	57,4	37,1	1536
B 3	383	1	A 3	560 215 968 105 184	2 1 4,24 1 1,8	TOFS BHMTA BA DOLA DMAPA	774 3230 380	3,1 8,5 1	CE EP (1) EP (2)	230	2,55	7029	64,3	39,8	1040
B 4	739	1	A 2	280 215 935 210 184	1 1 4,1 2 1,8	TOFS BHMTA BA DOLA DMAPA	750 3420 380	3 9 1	CE EP (1) EP (2)	243	2,7	7356	71,3	41,1	998
B 5	426	1	A 5	280 215 935 210 184	1 1 4,1 2 1,8	TOFS BHMTA BA DOLA DMAPA	750 3420 380	3 9 1	CE EP (1) EP (2)	234	2,6	7034	65,8	40,8	894
B 6	670	1	A 4	456 210 184	4 2 1,8	BA DOLA DMAPA	774 3230 380	3,1 8,5 1	CE EP (1) EP (2)	270	3	6174	59,1	35,3	1081
B 7	616	1	V	560 935 210 184	2 4,1 2 1,8	TOFS BA DOLA DMAPA	3230 400	8,5 1,05	EP (1) EP (2)	246	2,73	6381	58,8	36,8	860

Dabei wird die erste Portion des Epoxids EP als EP (1) und die zweite Portion als EP (2) bezeichnet.

Beispiel 3 Anwendungstechnische Prüfung

Es wurden wäßrige Lacke gemäß der folgenden Rezeptur in Tabelle 3 hergestellt:

Tabelle 3 Lackrezeptur (Massen der Komponenten in g) :

5	22,90	Wasser
	6,65	®Additol Vxw 6208 (Dispergiermittel) (1)
	12,55	®Kronos 2059 (2)
	18,85	®Bayferrox 130 BM (3)
10	9,65	®Blanc fixe N (4)
	15,60	Zinkphosphat ZPA (5)
	13,80	Talkum IT extra (6)
	100,00	Pigmentpaste
	63,00	Bindemittel (B1 bis B7 aus Tabelle 2)
15	163,00	Pigmentierter Lack

- 1 Surface Specialties Austria GmbH
- 2 Kronos Titan GmbH
- 3 Bayer AG
- 20 4 Sachtleben GmbH
- 5 Heubach GmbH
- 6 Dr. Alberti / Bad Lauterberg D

25 Dazu wurde aus den angegebenen Komponenten in der angeführten Reihenfolge zunächst eine Mischung hergestellt, diese Mischung wurde dann dreißig Minuten mit einem Dissolver bei 300 min^{-1} dispergiert. Diese Pigmentpaste wurde dann mit dem Bindemittel B1 bis B7 aufgelackt.

30 Der erhaltene Lack wurde auf ein nicht phosphatiertes Stahlblech in einer Trockenfilmstärke von $40 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ aufgetragen.

Tabelle 4 Lacktechnische Prüfergebnisse

Bindemittel	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7 Vergleich
Mechanische Prüfung							
Pendelhärte nach 7 Tagen Lagerung in s	51	44	63	66	59	90	77
Impact / direkt ° in in·lb ; J	45; 5,1	50; 5,6	40; 4,5	50; 5,6	30; 3,4	30; 3,4	40; 4,5
Erichsen Tiefung § in mm	7	8	7	5	6	5	5
Gitterschnitt *	0	0	0	0	0	0	0
Korrosionsprüfung							
Salzsprühtest ~							
Rostgrad #	1	1	1	1	1	1 bis 2	3
Unterwanderung in mm	2	3	2	2	3	3	10

(1 in·lb = 25,4 mm · 0,453592 kg · 9,81 m s² = 112,8 mJ)

Erläuterungen:

° ISO 6272

§ DIN 53156

* Beurteilung Gitterschnitt gemäß DIN EN ISO 2409

~ DIN EN ISO 7253

Beurteilung Rostgrad:

0...keine Rostflecken

1...vereinzelt Rostflecken

2...ca. 20 % d. Fläche v. Rostflecken bedeckt

3...ca. 40 % d. Fläche v. Rostflecken bedeckt

4... Mehr als 50 % d. Fläche v. Rostflecken bedeckt

5... Gesamte Fläche rostig

Während die mechanischen Werte des mit dem Vergleichslack aus dem Bindemittel B7 lackierten Blech im Rahmen der Werte der Lacke mit dem erfindungsgemäßen Bindemittel liegen, zeigt sich eine erhebliche Verbesserung in den Korrosionsschutzeigenschaften, sowohl beim Rostgrad im Salzsprühtest (von 3 für den Vergleich auf 1 bzw. 1 bis 2 für die erfindungsgemäß hergestellten Lacke), insbesondere aber bei der Unterwanderung. Eine derartige Verbesserung konnte nicht erwartet werden.

Mit Lacken, die Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit den erfindungsgemäßen aminofunktionellen Fettsäureamide enthalten, lassen sich daher erhebliche Verbesserungen in Korrosionsschutzlackierungen für unedle Metalle erzielen.

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbare Bindemittel, enthaltend Umsetzungsprodukte **ABC** von Epoxidharzen **A**, Verbindungen **B**, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, vermöge derer sie mit Verbindungen mit Epoxidgruppen reagieren können, ausgewählt aus Verbindungen **B1** mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe, Verbindungen **B2** mit Säuregruppen und Verbindungen **B3** mit phenolischen Hydroxylgruppen, und Fettsäureamiden **C** mit mindestens einer Amidgruppe und mindestens einer Aminogruppe, erhältlich durch Umsetzung von Fettsäuren **C1** und Aminen **C2** mit mindestens einer sekundären und mindestens einer primären Aminogruppe.

2. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureamide **C** mindestens zwei Amidgruppen und mindestens eine sekundäre Aminogruppe enthalten.

3. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren **C1** 6 bis 40 Kohlenstoffatome und mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen.

4. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine **C2** lineare, verzweigte oder cyclische aliphatische Amine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Aminogruppe sind, ausgewählt aus Aminen **C21** mit einer primären Aminogruppe und einer sekundären Aminogruppe und Aminen **C22** mit mindestens zwei primären Aminogruppen.

5. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen **A** aliphatische oder aromatische Epoxidverbindungen mit mindestens einer Epoxidgruppe pro Molekül eingesetzt werden, wobei die Monoepoxide **A1** ausgewählt sind aus Glycidyläthern von aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen und Glycidylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, und die Diepoxide **A2** ausgewählt sind aus Diglycidyläthern von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Diglycidyläthern von Dihydroxy-

Polyoxyalkylenen wie Polyäthylen- und Polypropylenglykol, Diglycidylestern von Dicarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und Diglycidyläthern von zweiwertigen Phenolen

- 5 6. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen **B1** die Aminogruppen an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, daß die Verbindungen **B1** linear, verzweigt oder cyclisch sind und 2 bis 40 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei die Verbindungen **B1** ausgewählt sind aus Verbindungen **B11**, die neben mindestens einer sekundären oder primären Aminogruppe mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisen, Verbindungen **B12**, die mindestens eine primäre und mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, und Verbindungen **B13**, die mindestens zwei primäre Aminogruppen und mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisen.
- 10
7. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **B2** aliphatische lineare, verzweigte oder cyclische Monocarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sind, die mindestens eine olefinische Doppelbindung aufweisen.
- 15
8. Wasserverdünnbare Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen **B3** ausgewählt sind aus Mono- und Diphenolen.
- 20
9. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Bindemitteln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- im ersten Schritt durch Umsetzung der Fettsäuren **C1** mit den Aminen **C2** Fettsäureamide **C** synthetisiert werden, die mindestens eine sekundäre und/oder primäre Aminogruppe aufweisen,
 - diese aminofunktionellen Fettsäureamide **C** anschließend im zweiten Schritt mit mindestens zwei der Verbindungen **B** vermischt werden, wobei Verbindungen **B** aus mindestens zwei unterschiedlichen Klassen **B1**, **B2** und **B3** eingesetzt werden,
 - anschließend im dritten Schritt eine erste Portion eines Epoxids **A** zugegeben wird und solange reagiert wird, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind,
 - danach dieses Reaktionsprodukt in Wasser, dem zuvor ein Neutralisationsmittel zugesetzt wurde, dispergiert wird und die gebildete Dispersion im vierten Schritt mit
- 25
- 30

einer weiteren Portion eines Diepoxids **A2** umgesetzt und wieder bis zum vollständigen Verbrauch aller Epoxidgruppen reagiert wird.

- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an den dritten Schritt mindestens eine weitere Verbindung **B** und eine zweite Portion eines Epoxids **A** zugegeben, und die Reaktionsmischung dann solange umgesetzt wird, bis keine freien Epoxidgruppen mehr nachzuweisen sind.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das als zweite Portion zugegebene Epoxid ein Diepoxid **A2** ist.
12. Verwendung von wasserverdünnbaren Bindemitteln nach Anspruch 1 zur Beschichtung von Metallen, mineralischen Untergründen, Kunststoffen, Paper und Karton.
- 15 13. Verwendung von wasserverdünnbaren Bindemitteln nach Anspruch 1 in Kombination mit Härtern ausgewählt aus blockierten und nicht blockierten multifunktionellen Isocyanaten und Aminoplastharzen zur Formulierung von Beschichtungsmitteln.

Zusammenfassung

- 5 Wasserverdünnbare Bindemittel, enthaltend Umsetzungsprodukte **ABC** von Epoxidharzen **A**,
Verbindungen **B**, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, vermöge derer sie mit
Verbindungen mit Epoxidgruppen reagieren können, ausgewählt aus Verbindungen **B1** mit
mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe, Verbindungen **B2** mit
Säuregruppen und Verbindungen **B3** mit phenolischen Hydroxylgruppen, und Fettsäureamiden
10 **C** mit mindestens einer Amidgruppe und mindestens einer Aminogruppe, erhältlich durch
Umsetzung von Fettsäuren **C1** und Aminen **C2** mit mindestens einer sekundären und
mindestens einer primären Aminogruppe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Anwendung zum Beschichten von Metallen, mineralischen Untergründen und thermisch
empfindlichen Substraten